Ueber
die Hydrazinoessigsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 4. AUGUST 1897

VON

Erwin Hoffa
aus Frankfurt a. Main.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. Max Rubensohn.
- Dr. phil. Ernst List.
- cand. phil. Willy Landsberger.

BERLIN
DRUCK VON E. EBERING
Linkstrasse 16.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0251

Einleitung.

Verbindungen, die gleichzeitig die Hydrazinogruppe und die Carboxylgruppe enthalten, Hydrazinosäuren, waren zuerst in der aromatischen Reihe bekannt.

Die einfachsten Repräsentanten der aromatischen Hydrazinosäuren, die die säurebildende Gruppe nicht im Hydrazinrest, sondern direkt an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden enthalten, wurden von E. Fischer nach einem analogen Verfahren aus den carboxylierten Anilinen gewonnen, wie das Phenylhydrazin aus dem Anilin. Auf diese Weise sind die o-,[1] m-,[2] und p-[3] Hydrazinobenzoësäure aus den entsprechenden Anthranilsäuren, die o-Hydrazinozimmtsäure[4] und durch Reduktion derselben die o-Hydrazinohydrozimmtsäure, aus o-Amidozimmtsäure darstellbar.

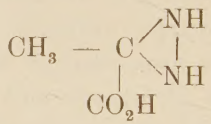
Sekundäre symmetrisch substituierte fettaromatische Hydrazinosäuren wurden von E. Fischer[5] und Elbers[6] durch Reduktion von Phenylhydrazonen erhalten, so die Phenylhydrazinoessigsäure durch Reduktion des Phenylhydrazons der Glyoxalsäure.

1. Ber. XIII, 679.
2. Griess, Ber. IX. 1657. Roder, Ann. 236, 164.
3. Ann. 212, 337.
4. E. Fischer u. Tafel. Ann. 227, 309.
5. Ber. XVII. 577.
6. Ann. 227, 352.

$$C_6H_5NH—N=CHCO_2H+2H=$$
$$C_6H_5NH—NH—CH_2CO_2H$$

Die gleiche Verbindung hat Reissert[1] später durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloressigester erhalten. Auch die s. α-Phenylhydrazinopropionsäure und die s. α-Phenylhydrazinoisobuttersäure sind dargestellt.

Zu den symmetrisch substituierten Hydrazinosäuren sind auch die Hydrazisäuren zu rechnen, z. B. die Hydrazipropionsäure,



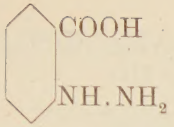
die durch Einwirkung von Hydrazin auf Brenztraubensäure erhalten wurde.[2]

Asymmetrische sekundäre Hydrazinosäuren sind nach der allgemeinen Darstellungsweise für sekundäre Hydrazine durch Reduktion der entsprechenden Nitrosamine gewonnen worden, so die as. Phenylhydrazinoessigsäure[3] durch Reduktion des Nitrosophenylglycins. Auch eine β-substituierte Fettsäure, die as. β-Phenylhydrazinopropionsäure[4] wurde auf diesem Wege erhalten.

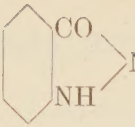
Einige der bisher erwähnten Hydrazinosäuren besitzen die Fähigkeit unter Wasserabspaltung in Anhydride überzugehen, ein Verhalten, das bei rein aliphatischen Hydrazinosäuren noch nicht beobachtet wurde. So liefert die o-Hydrazinobenzoësäure

---

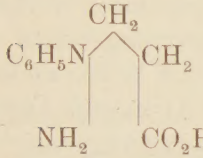
1. Ber. XXVIII. 1230.
2. Curtius u. Lang, J. f. pr. Ch. 44, 555.
3. Lipmann bei Jolles, Ber. XXII. 2371. Harries, Ber. XXVIII. 1223.
4. Ber. XXIX. 513.



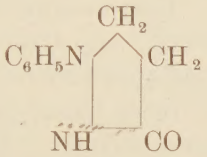
das Anhydrid



as. β-Phenylhydrazinopropionsäure

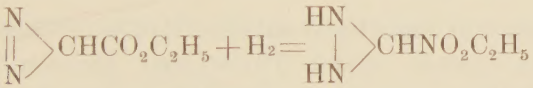


das Anhydrid

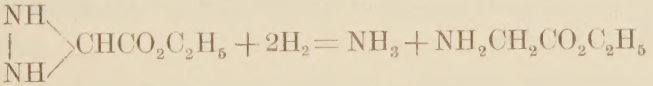


Phenylpyrazolidon.

Für die Darstellung rein aliphatischer Hydrazinosäuren führte die erste der oben erwähnten Methoden, Reduktion der entsprechenden Diazoverbindungen nicht zum Ziel. Die aliphatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich durch ihre Konstitution, insofern die freien Valenzen der Diazogruppe — N = N — an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind, wie durch ihr Verhalten bei der Reduktion wesentlich von den aromatischen Diazokörpern. Diazoessigester wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub zunächst zu Hydraziessigsäure[1] reduziert:

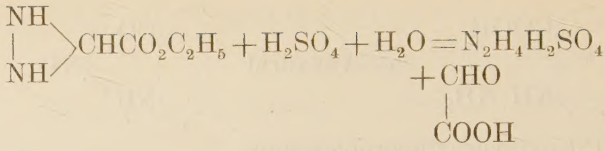


Diese liefert bei weiterer Reduktion Ammoniak und Glycocollester:



und in geringer Menge Hydrazin:

1. Ber. XXVII. 777.

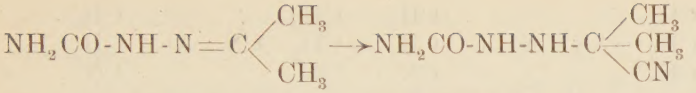


Ebenso wenig ist es bisher gelungen durch Wechselwirkung von Hydrazin und Halogenfettsäureestern zu Hydrazinosäuren zu gelangen, in ähnlicher Weise, wie man aus diesen Estern durch Behandeln mit Ammoniak Aminosäuren darstellt. — Bei dem Versuch durch Anwendung von Monochloressigsäureester nach diesem Verfahren zur Hydrazinoessigsäure zu gelangen, wurde nach v. Rothenburg[1] ein Teil des Hydrazins unter Stickstoffentwicklung zerstört, ein anderer lediglich in Diammoniummonochlorid übergeführt. Bei einer Wiederholung dieses Versuches konnte ich nur schwache Gasentwicklung und Bildung von Diammoniummonochlorid beobachten. Es scheint mir darum nicht ausgeschlossen, dass sich bei dem Prozesse doch eine geringe Menge Hydrazinoessigsäure, vielleicht in Form ihres Hydrazides bildet. Ihre Isolierung dürfte indessen bei der Anwesenheit von viel Hydrazin mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft sein.

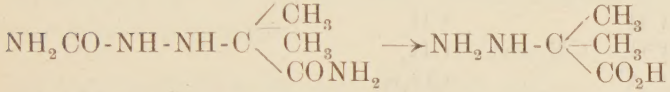
Eine rein aliphatische primäre Hydrazinosäure darzustellen, gelang zuerst Thiele und Heusser.[2] Sie gingen dabei vom Acetonsemicarbazon aus, das sie durch Anlagerung von Blausäure in das Carbonamidhydrazo-i-butyronitril überführten, das dann durch Wasseranlagerung und Verseifung Hydrazinoisobuttersäure lieferte.

---

1. XXVI. 865.
2. Ann. 290,1.

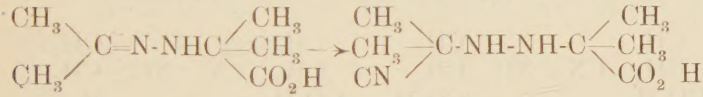


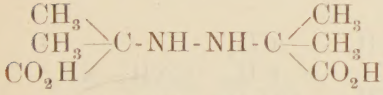
Acetonsemicarbazon — Carbonamidhydrazo-i-butyronitril



Carbonamidhydrazo-i-butyramid — Hydrazino-i-buttersäure.

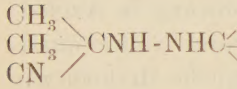
Eine symmetrisch substituierte Hydrazinosäure, die Hydrazoisobuttersäure, konnte aus Hydrazinoisobuttersäure durch Kondensation mit Aceton, Anlagerung von Blausäure und Verseifung des so entstandenen Nitrils erhalten werden:





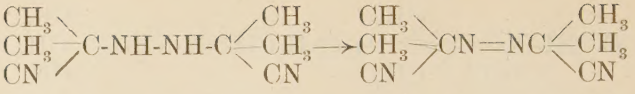
Hydrazoisobuttersäure

Leichter kann die Säure aus ihrem Dinitril

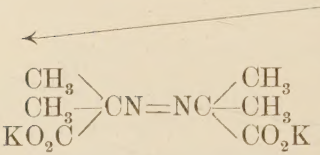


wirkung von Blausäure auf ein Gemenge von Aceton und Hydrazin bildet, durch Verseifung dargestellt werden.

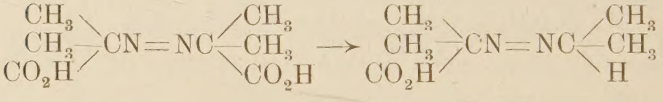
Oxydation des eben erwähnten Dinitrils führt zum Dinitril der Azoisobuttersäure, das durch Verseifung in das Kalisalz dieser in mehrfacher Beziehung interessanten Säure übergeführt werden kann.

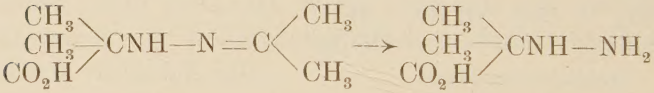


Hydrazoisobuttersäurenitril Azoisobuttersäurenitril



Die freie Azoisobuttersäure ist nicht beständig. Beim Ansäuern der Lösungen ihrer Salze zerfällt sie quantitativ in CO_2, Aceton und Hydrazinoisobuttersäure. Zur Erklärung dieser eigentümlichen Reaktion muss man die intermediäre Umlagerung der Gruppe $-N=NCH=$ in $-NH-N=C=$ annehmen:





Da auch die oben erwähnte Bildung des Hydrazoisobuttersäurenitrils, dessen Ueberführung in Azoisobuttersäurenitril und das Kalisalz dieser Säure quantitativ verläuft, so liegt hier eine vorzügliche Methode zur Darstellung der Hydrazinoisobuttersäure vor.

Eine Reaktion, die zur Darstellung einer grösseren Zahl von Hydrazinosäuren geführt hat, und die wohl einer ganz allgemeinen Anwendung fähig ist, fanden W. Traube und G. G. Longinescu[1] in der Reduktion

1. Ber. XXIX. 670.

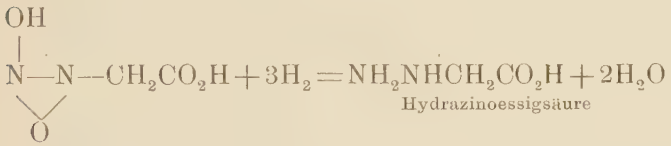
entsprechender Isonitraminsäuren durch Natriumamalgam.

Die Isonitraminsäuren entstehen nach W. Traube[1] aus den durch Einwirkung von Stickoxyd auf Acetessigester und dessen Homologe gebildeten Isonitraminacetessigestern bei der Spaltung durch Alkalien nach folgenden Gleichungen:

$$CH_3COCNaHCOOC_2H_5 + C_2H_5ONa + 2NO =$$
$$CH_3COCNa(N_2O_2Na)CO_2C_2H_5 + C_2H_5OH$$

$$CH_3COCNa(N_2O_2Na)CO_2C_2H_5 + NaOH + H_2O$$
$$= CH_3CO_2Na + NaO_2N_2CH_2CO_2H + C_2H_5OH$$
isonitraminessigs. Na

Die Reduktion dieser Isonitraminsäuren entspricht dann der Gleichung:



Es gelang auf diese Weise die Hydrazinopropionsäure, die Hydrazinobuttersäure, die Hydrazinovalerian. säure und die Hydrazinobenzilessigsäure zu isolieren. Das in obiger Gleichung genannte einfachste Glied der Reihe der Hydrazinosäuren, die Hydrazinoessigsäure, wurde von W. Traube und G. G. Longinescu nicht dargestellt, obleich dieselben ihre Bildung bei der Reduktion der Isonitraminessigsäure beobachteten.

Wie im folgenden gezeigt wird, kann indessen die Hydrazinoessigsäure durch Variierung des damals von W. Traube und G. G. Longinescu eingehaltenen Ver-

1. Ber. XXVIII. 1785.

fahrens, wenn auch nur in geringen Ausbeuten gewonnen werden. Der letztere Umstand, wie auch der wenig quantitative Verlauf der meisten Reaktionen, erschweren die Untersuchung der Derivate, die indessen fast alle durch grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Hydrazinoessigsäure. Oxybenzalhydrazinoessigsäure.

$$C_6H_4(OH)CH=N-NCH_2COOH.$$

Zur Gewinnung der Hydrazinoessigsäure wandte ich zuerst ein analoges Verfahren an, wie Traube und Longinescu bei der Darstellung der Hydrazinopropionsäure und der höheren Homologen aus den entsprechenden Isonitraminsäuren.

In die in Eis gekühlte wässrige Lösung von isonitraminessigsaurem Natrium wurde das Mehrfache der berechneten Menge an ca. 4 %igen Natriumamalgam allmählich eingetragen. Beim Ansäuern dieser Lösung trat starke Gasentwicklung ein, was auf die Zersetzung der bei der Reaktion in beträchtlicher Menge gebildeten Diazoessigsäure zurückzuführen ist. Indessen zeigte die Flüssigkeit auch nach der Zerstörung der Diazoessigsäure gegen Fehlingsche Lösung beim Erwärmen starke Reduktionsfähigkeit Beim Schütteln mit Benzaldehyd nahm die letztere allmählich ab; aus dem Aetherauszug konnte jedoch kein krystallisiertes Produkt erhalten werden. Der zurückbleibende Syrup zeigt die zu erwartenden Eigenschaften der Benzalhydrazinoessigsäure, indem er beim Erhitzen mit Wasser und namentlich verdünnten Säuren leicht Benzaldehyd ab-

spaltet unter Zurücklassung eines Fehlingsche Lösung kräftig reduzierenden Körpers.

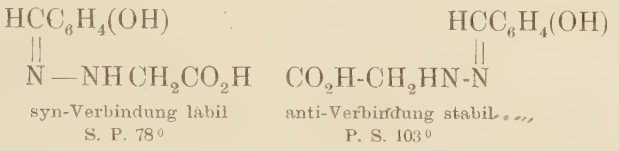
Wurde die Reduktion des isonitraminessigsauren Natriums in essigsaurer Lösung vorgenommen, so ergab die gleiche weitere Behandlung das gleiche Produkt, aber in besserer Ausbeute. — Bei Anwendung von Salicylaldehyd statt Benzaldehyd blieb nach dem Verdampfen des Aethers ein krystallisierter Körper, der nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Aus Aether umkrystallisiert zeigte er den Schmelzpunkt 78°. Zur Reinigung wird die Oxybenzalhydrazinoessigsäure, als welche sich der Körper später erwies, am besten aus heissem Benzol umkrystallisiert, das ihn, in grossen Mengen aufnimmt und beim Erkalten in warzenartig vereinigten Nadeln ziemlich vollständig wieder ausscheidet. Der Schmelzpunkt ist nach dem Umkrystallisieren aus Benzol auf 103° gestiegen. Der in reinem Zustand farblose Körper färbt sich an der Luft, wahrscheinlich durch Oxydation, oberflächlich gelb.

0,1588 g gaben 20,1 ccm N bei 14° u. 756 mm B. Std. 0,1988 g gaben 0,4044 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden:
C : 55,67	C : 55,45
H : 5,15	H : 5,53
N : 14,44	N : 14,62

Wird die Verbindung aus Lösungen gewonnen, in denen sie nicht über 78° erhitzt war, so bleibt der Schmelzpunkt bei dieser Temperatur konstant. Die nach dem Schmelzen wieder erstarrte oder in Lösung über 78° erhitzte Substanz schmilzt bei 103°. Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von Stereoisomerie vor, wie dies Traube und Longinescu für die beiden bei verschiedenen Temperaturen schmelzenden Hydrazino-

propionsäure-Benzaldehydverbindungen vermuten. Die Verbindungen würden dann zu der von Hantzsch[1] zuerst untersuchten Klasse der stereoisomeren Hydrazone zu rechnen sein, und ihre Beziehungen zu einander durch folgende Formeln ausgedrückt:



syn-Verbindung labil S. P. 78°

anti-Verbindung stabil P. S. 103°

Die Ausbeute an Oxybenzalhydrazinoessigsäure war nach dem angeführten Verfahren nur gering. Es wurden daher vielfache Versuche zur Erzielung günstigerer Ausbeuten angestellt. Als beste Methode zur Darstellung der Verbindung ergab sich schliesslich folgende:

10 g reines isonitraminessigsaures Natrium wurden in ca. 150 ccm Wasser gelöst, die in Eis gekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in die stets kühl gehaltene Lösung im Verlauf von ca. $1^1/_2$ Stunden 350 g ca. 4%iges Natriumamalgam eingetragen, wobei die durch das Natrium neutralisierte Schwefelsäure immer wieder zu ersetzen ist. Während der Operation scheiden sich grosse Mengen von Natriumsulfat aus, sodass die Reaktionsmasse zum Schluss einen Krystallbrei bildet. Da dieser der Einwirkung des Natriumamalgams hinderlich ist, ist es nicht vorteilhaft, grössere Mengen von Ausgangsmaterial auf einmal zu verarbeiten. Die resultierende, schwach saure, Fehlingsche Lösung stark reduzierende Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesaugt und dieses so lange mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen, bis der Rückstand nicht mehr reduziert. — Das Filtrat

1. Ber. XXVI. 9.

wird nun mit ca. 3 g Salicylaldehyd durchgeschüttelt, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübt, und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Trübung nicht mehr zunimmt. Nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit feinen Nadeln, die sich oft zu Klumpen zusammenballen. Dieselben werden abgesaugt, in das Filtrat von neuem Salicylaldehyd eingetragen, der Niederschlag wieder abgesaugt und dieses Verfahren so oft wiederholt bis Salicylaldehyd keinen Niederschlag mehr hervorruft. Die letzten Reste der Verbindung werden durch Aether extrahiert und durch Verdampfen des letzteren gewonnen. Das erhaltene Produkt ist noch ziemlich unrein und muss für die meisten Reaktionen, am besten aus Benzol, umkrystallisiert werden.

Als Nebenprodukt bei der Reaktion tritt Ammoniak auf und ein bei 212° schmelzender Körper, der sich als identisch mit dem aus Hydrazin und Salicyladehyd entstehenden Oxybenzalazin

$$(OH)C_6H_4 \cdot CH:NN:CHC_6H_4(OH)$$

erwies. Das Auftreten von freiem Hydrazin, resp. seiner Salicylaldehydverbindung ist wohl aus einer sekundären Einwirkung von freier Säure auf Hydrazinoessigsäure zu erklären; auch bei der Hydrazinoisobuttersäure[1] wurde eine derartige Spaltung beobachtet. Namentlich wo die Hydrazinosäure längere Zeit in Gegenwart von Salicylaldehyd mit Säure erwärmt wurde, z. B. bei der Darstellung der freien Hydrazinoessigsäure (s. u.) bildete sich das Oxybenzalazin in beträchtlicher Menge.

Die Ausbeute an Oxybenzalhydrazinoessigsäure schwankte zwischen 2 und 5 g und erwies sich als

1. Thiele und Heusser. Ann. 290,1.

wesentlich abhängig von der Reinheit des angewandten Natriumsalzes. Versuche, die durch Kochen von Isonitraminnatracetessigester mit Natronlauge erhaltene Reaktionsflüssigkeit direkt zu verarbeiten, ergaben schlechte Ausbeuten; die hierbei stets in ziemlicher Menge vorhandene Essigsäure scheint dem Ausfallen des Hydrazons hinderlich zu sein.

Verwendung anderer Reduktionsmittel z. B. Ferrosulfat ergab gar keine Ausbeute. Arbeiten in kohlensaurer statt in schwefelsaurer Lösung erwies sich als unvorteilhaft. Andere Methoden zur Isolierung der in Lösung befindlichen Hydrazinoessigsäure konnten nicht gefunden werden.

Die Oxybenzalhydrazinoessigsäure löst sich in Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt; da indessen die hauptsächlichsten Verunreinigungen, Oxybenzalazin und überschüssiger Salicylaldehyd, das gleiche Verhalten zeigen, so kann ein auf dieser Eigenschaft basierendes Reinigungsverfahren, wie es z. B. Thiele und Heusser bei der Benzalhydrazinoisobuttersäure benutzten, hier nicht angewendet werden.

In Alkohol ist die Oxybenzalhydrazinoessigsäure leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt werden.

Darstellung von Hydrazinoessigsäure.

$NH_2NHCH_2CO_2H$.

Durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Wasserdampf und Eindampfen der Lösung konnte die Hydrazinoessigsäure nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Man gelangt zum Ziel, wenn man die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung in wenig Wasser suspendiert, mit 1 Mol. Schwefelsäure versetzt und solange Wasserdampf durchleitet, bis kein Sali-

cylaldehyd mehr entweicht, was am Geruch des Destillats wahrnehmbar ist. Die Lösung wird durch Barythydrat von Schwefelsäure befreit und das überschüssige Barythydrat in der Siedehitze durch Ammoniumcarbonat gefällt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum hinterbleibt die ziemlich unreine Säure als dicker Syrup, der durch Anreiben mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit, durch Eintragen eines Kryställchens der krystallisierten Säure sofort zu einer harten, weissen, fest am Glase haftenden Krystallmasse erstarrt. Durch Eintropfen der wässrigen Lösung in absoluten Alkohol und mehrfache Wiederholung dieser Operation kann die Hydrazinoessigsäure in harten Nädelchen krystallisiert, ziemlich rein erhalten werden. Sie schmilzt bei 152° unter Zersetzung.

Durch Konzentrieren der durch Alkohol gefällten Lösungen und langsames Erkaltenlassen derselben wurde die Säure zuweilen in sehr langen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Auch konnten aus diesen Lösungen durch Aether geringe Mengen gefällt werden. Die Ausbeute blieb trotzdem weit hinter der von der Theorie geforderten zurück, da die Zersetzung in Lösung schon weit unterhalb der Schmelztemperatur der Säure beginnt. 5 g der Salicylaldehydverbindung geben etwa 1 g reine Hydrazinoessigsäure.

In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol unlöslich. Die nicht zu verdünnte wässrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

0.1510 g gaben 40.3 ccm N bei 14° u. 749.5 mm B. Std.
0.1718 g geben 0.1665 g CO_2 und 0.0935 g H_2O

Berechnet für: $C_2H_6N_2O_2$	Gefunden:
C : 26.66	C : 26.43
H : 5.66	H : 5.06
N : 31.11	N : 30.96

Salze der Hydrazinoessigsäure mit Basen konnten so wenig wie von andern Hydrazinosäuren erhalten werden. — Kupferacetat giebt im ersten Augenblick einen bläulichen Niederschlag, der sich aber sofort zersetzt.

Dagegen bildet die Hydrazinoessigsäure mit Säuren zum Teil gut krystallisierende Salze. Beim Zersetzen von Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit 1 Mol. Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen der von Salicylaldehyd freien Lösung im Vacuum hinterbleibt das Chlorhydrat als ein in absolutem Alkohol unlöslicher dicker Syrup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verwendet man statt Chlorwasserstoff Jodwasserstoff, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung prismatische bräunliche Krystalle des Jodhydrats. Dieselben erleiden beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser oder aus heissem absolutem Alkohol eine geringe Zersetzung. Zur Analyse wurde der einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Körper zerkleinert und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Das Jodhydrat der Hydrazinoessigsäure schmilzt bei 156°.

0.2162 g gaben 0.02769 g N
0.2886 g gaben 0.1184 g CO_2 und 0.0912 g H_2O
0.2333 g gaben 0.2502 g AgJ.

Berechnet für: $C_2H_7N_2O_2J$	Gefunden:
C : 10.95	C : 11.19
H : 3.20	H : 3.46
N : 12.84	N : 12.81
J : 58.45	J : 58.17

Hydrazinoessigsäureäthylester.

$NH_2NHCH_2CO_2C_2H_5$

Zur Esterificierung der Hydrazinosäure wurde sie in absolutem Alkohol suspendiert und gasförmige Salz-

säure eingeleitet. Es trat zuerst unter Erwärmung Lösung ein. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem aus feinen Blättchen bestehenden Krystallbrei von salzsaurem Hydrazinoessigester. Derselbe wird so gut wie möglich abgesaugt, auf Thon gestrichen und in einem mit Natronkalk beschickten Vacuumexsiccator von Salzsäure befreit. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper harte Blättchen, die sich beim Absaugen zu einer stark glänzenden Masse verfilzen. Durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man hexagonale Tafeln. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153°. In Wasser ist das Chlorhydrat des Hydrazinoessigsäureesters sehr leicht löslich und zwar unter beträchtlicher Abkühlung. Es bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung fast unzersetzt in Krystallen zurück.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers, der als Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Derivate der Hydrazinoessigsäure diente, empfiehlt es sich, den durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen im Vacuum erhaltenen Syrup direkt zu verarbeiten. Derselbe wird mit absolutem Alkohol übergossen (bei Verarbeitung von 10 g Oxybenzalhydrazinoessigsäure ca. 150 ccm Alkohol) und wie oben weiter behandelt. — Die Ausbeute an salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester war beim Arbeiten mit kleinen Mengen Oxybenzalhydrazinoessigsäure fast quantitativ.

Das direkt aus Alkohol auskrystallisierende Produkt war für die meisten Reaktionen, auch wenn das Ausgangsmaterial nicht umkrystallisiert war, von genügender Reinheit.

0,1868 g gaben 29,2 ccm N bei 16,5° und 764 mm B. Std.
0,2868 g gaben 0,3322 g CO_2 und 0,1921 g H_2O
0,2070 g gaben 0,1939 g AgCl.

Berechnet für: $C_4H_{11}N_2O_2Cl$	Gefunden:
C : 31,07	C : 31,55
H : 7,12	H : 7,45
N : 18,12	N : 18,28
Cl: 22,98	Cl: 23,12

Der freie Ester scheidet sich in gelben Tröpfchen ab, wenn man die möglichst konzentrierte Lösung seines salzsauren Salzes mit einer höchst konzentrierten Lösung von Kaliumkarbonat in Wasser versetzt. Da er in Wasser etwas löslich ist, geht er beim Ausschütteln mit Aether nur unvollständig in diesen über. Beim Verdampfen der durch Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung bleibt der Ester als schwerflüssiges, hochsiedendes Oel von scharfem Geruch zurück, dessen Dämpfe Lakmus bläuen und mit Salzsäure und Essigsäure weisse Nebel geben. Aus der ätherischen Lösung wurde das salzsaure Salz des Esters durch Zusatz von Salzsäure als äusserst voluminöser Niederschlag gefällt.

Fehlingsche Lösung wird durch den Ester schon in der Kälte reduziert.

Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester.

$(C_6H_5CO)_2NNHCH_2COOC_2H_5$.

Zur Darstellung des Körpers löst man 2 g salzsauren Hydrazinoessigsäureester in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit 1 g (ca. 1 Mol.) Benzoylchlorid und giebt auf einmal eine Lösung von 3 Mol. (auf den Ester berechnet) Kalihydrat zu, worauf man einige Minuten kräftig durchschüttelt. Es scheidet sich gleich nach dem Zusetzen des Kalihydrats ein weisser Körper ab, der sich zu einer plastischen Masse zusammenballt, die indessen nach einiger Zeit erhärtet. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$HClNH_2NHCH_2COOC_2H_5 + 2\,C_6H_5COCl + 3\,KOH = N(C_6H_5CO)_2NHCH_2COOC_2H_5 + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Obgleich also 2 Mol. Benzoylchlorid in Reaktion treten, ist es vorteilhaft nur 1 Mol. anzuwenden, da sonst folgende Reaktion überwiegt:

$$HClNH_2NHCH_2COOC_2H_5 + 3\,C_6H_5COCl + 5\,KOH = N(C_6H_5CO)_2HNCH_2COOK + 4\,KCl + C_6H_5COOC_2H_5 + 4\,H_2O.$$

Das hierbei entstehende Dibenzoylhydrazinoessigsaure Kali geht in Lösung, während der Benzoësäureäthylester den zu gewinnenden Ester verunreinigt und schwer zu entfernen ist.

Ein ganz reines Präparat wurde erhalten, wenn der nach der ersten Gleichung entstandene Ester auf Thon fein zerrieben und zur Entfernung geringer Mengen von Benzoësäure längere Zeit mit einer Lösung von Natriumkarbonat stehen gelassen wurde. Nach zweimaligen Umkrystallisieren aus wenig heissem absolutem Alkohol schmilzt der Ester bei 113 °.

0,1872 g gaben 13,7 ccm N bei 16,5 u. 757 mm B. Std. 0,1428 g gaben 0,3458 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

Berechnet für: $C_{18}H_{18}N_2O_4$	Gefunden:
C : 66,25 %	C : 66,07 %
H : 5,52 -	H : 5,95 -
N : 8,59 -	N : 8,49 -

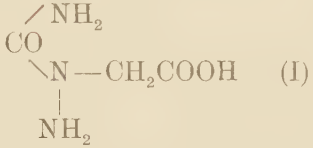
In Alkohol ist der Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus bei langsamen Verdunsten in zu Kugeln vereinigten Nadeln. Beim Kochen mit Wasser erweicht er etwas, ohne in Lösung zu gehen. Dementsprechend wird er aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in feinen Nädelchen gefällt. In Aether und Benzol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich.

Gegen Fehlingsche Lösung ist der Körper völlig indifferent, ein Verhalten, das die tertiären Hydrazine überhaupt kennzeichnet.

Beim Erwärmen mit Alkalien löst sich der Ester unter Verseifung zu Salzen der Dibenzoylhydrazinoessigsäure. Säuren fällen aus dieser Lösung die freie Säure als nicht krystallisierende Masse; auf ihre Charakterisierung wurde daher verzichtet.

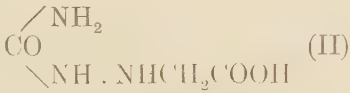
Harnstoffderivate der Hydrazinoessigsäure.

Bei der Einwirkung von Kaliumcyanat oder Senfölen auf Hydrazinoessigsäure liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder entstehen Verbindungen, die sich vom Typus der Amidohydantoinsäure



(I)

oder solche, die sich von der Carbonamidohydrazoessigsäure



(II)

z. B. durch Ersatz von Carbonylsauerstoff gegen Schwefel, Einführung von Kohlenwasserstoffresten, Ringschliessung u. s. w. ableiten.

Eine allgemeine Regel für die Einwirkung von Isocyansäure oder Isosulfocyansäure auf Hydrazine scheint nicht zu existieren, indem zu beiden oben angeführten Formeln Analogieen bekannt sind.

E. Fischer[1] erhielt, indem er Phenylhydrazin mit Aethylisocyanat reagieren liess, das Aethylphenylsemi-

1. Ann. 190. 109.

carbazid; dasselbe ergab durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung von der Formel

$$C_6H_5NNHCONHC_2H_5$$
$$|$$
$$NO$$

Dieselbe beweist die Anwesenheit von drei Imidgruppen im Aethylphenylsemicarbazid und das letztere erhält daher die Formel

$$\begin{matrix} & \diagup NHCH_3 \\ CO & \\ & \diagdown NH \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$$

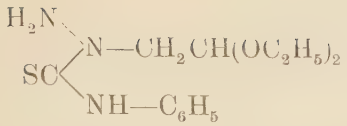
Zu einem ähnlichen Resultat kamen Marckwald und Sedlaczek[1] bei der Untersuchung der Körper die sie aus Methylhydrazin und Senfölen erhielten. Das von ihnen beschriebene Phenylmethylthiosemicarbazid konnte durch salpetrige Säure nur unter Abspaltung eines Moleküls Phenylsenföl oxydiert werden; während bei der gleichen Behandlung eine nach dem Typus (I) zusammengesetzte Verbindung die Amidogruppe durch Oxydation verlieren würde, führt das angegebene Verhalten des Phenylmethylthiosemicarbazids zur Formel

$$\begin{matrix} & \diagup NHC_6H_5 \\ CS & \\ & \diagdown NH \cdot NHCH_3 \end{matrix}$$

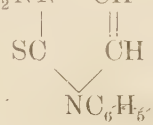
Ein anderes Verhalten zeigen die von Fischer und Hunsalz[2] dargestellten entsprechenden Derivate des Hydrazidoacetals. Das letztere bildet mit Phenylsenföl einen Körper, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel

---

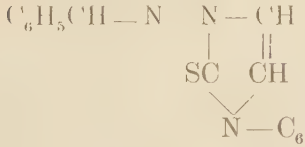
1. Ber. XXIX. 2920.
2. Ber. XXVII. 2203.



zukommt. Die letztere Verbindung ist nämlich im Stande unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol in die Base



übergehen, die bei der Behandlung mit salpetriger Säure das von Wohl und Markwald[1] beschriebene *ν*-Phenylimidazol lieferte. Einen weiteren Beweis für die angeführte Formel erblicken E. Fischer und Hunsalz in der Existenz einer Benzalverbindung, der nach dem oben Gesagten die Formel

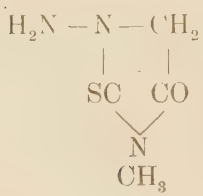


zukommt.

Bei den von mir aus Hydrazinoessigsäure und Senfölen dargestellten, im folgenden beschriebenen Verbindungen konnte ich gegen Benzaldehyd ein ähnliches Verhalten beobachten, aus welchem Grunde ich dieselben vom Typus (I) ableite. Die Einwirkung von salpetriger Säure konnte wegen Mangel an Material nicht untersucht werden. — Aus dem Reaktionsprodukt von salzsaurem Hydrazinoessigsäureester mit Kaliumcyanat konnten indessen zwei Isomere isoliert werden, von denen aber nur eine mit Benzaldehyd in Reaktion zu treten vermochte. Dieser gebe ich dementsprechend eine dem Typus (I), ihrem Isomeren eine dem Typus (II)

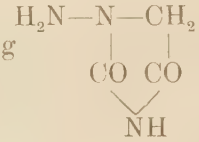
1. Ber. XXIX. 2920.

analoge Formel. — Auffallender Weise zeigten die mit Senfölen entstanden Verbindungen von ringförmiger Konstitution wie z. B.



keine basischen Eigenschaften,

während die Verbindung



ein salzsaures Salz bildet.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinoessigsäure.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester und Kaliumcyanat tritt Erwärmung ein. Zur Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen wurde hierbei stets mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Kaliumcyanat gearbeitet, also etwa 3 g Kaliumcyanat auf 2 g des salzsauren Esters. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen bei mässiger Wärme im Vacuum völlig zur Trockne eingedampft, der Rückstand solange mit Alkokol ausgekocht, als die Auszüge noch Fehlingsche Lösung reduzierten; die vereinigten Auszüge wurden hierauf auf dem Wasserbade, besser im Vaceum eingedampft. Der anfangs schleimge Rückstand erstarrte bald zu einer harten Masse.

Carbonamidhydrazoessigsäureäthylester.

Der eben beschriebene Eindampfungsrückstand wurde solange mit grösseren Mengen Benzol ausgekocht, als sich beim Erkalten noch Krystalle ausschieden. Dieselben bestanden aus feinen Nädelchen und zeigten den konstanten Schmelzpunkt 122°.

In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich. Beim Verdampfen des Wassers zersetzt sich der Ester nicht; er krystallisiert daraus als strahlige Masse mit unverändertem Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung schon bei schwachem Erwärmen.

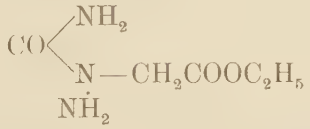
0,0922 g gaben 19,8 ccm N bei 14° und 776 mm B. Std.

0,1537 g gaben 0,2098 g CO_2 und 0,951 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{11}N_3O_3$	Gefunden
C : 37.27	C : 37.25
H : 6,88	H : 6,83
N : 26,09	N : 25,85

Durch Behandeln mit Benzaldehyd konnte keine Benzalverbindung erhalten werden. Dies war ausschlaggebend für die Feststellung der Konstitution des Körpers, mit der auch das starke Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung übereinstimmt.

Amidohydantoinsäureäthylester.



Beim Verdunsten der oben erhaltenen, durch Abkühlen vom eben beschriebenen Körper befreiten Benzolauszüge schied sich ein in schönen Prismen krystallisierender Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus wenig warmem Benzol gereinigt wurde. Die Verbindung schmilzt bei 70—74°.

Die Analyse ergab bis auf etwas zu hohe Werte für Kohlenstoff auf obige Formel stimmende Werte.

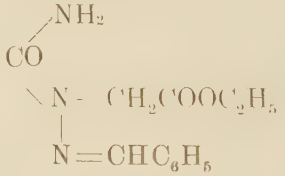
0,0804 g gaben 17,9 ccm N bei 17° und 770 mm B. Std.

1. 0,1258 g gaben 0,1755 g CO_2 und 0,0799 g H_2O
2. 0,1317 g gaben 0,1828 g CO_2 und 0,0817 g H_2O

Berechnet für $C_5H_{11}N_3O_3$	Gefunden:	
C = 37,27	C = 38,04	37,85
H = 6,88	H = 7,05	6,89
N = 26,09	N = 26,18	

In Wasser ist der Körper wie sein Isomeres sehr leicht löslich, doch unterscheidet er sich von diesem durch seine viel grössere Löslichkeit in Benzol, ebenso wie durch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung, die er erst bei längerem Kochen reduziert, eine Eigenschaft, die die unsymmetrisch substituierten Hydrazine von den ihnen isomeren stark reduzierenden Hydrazokörpern überhaupt unterscheidet.

Benzalamidohydantoinsäureäthylester.



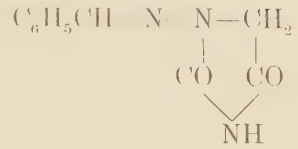
Die Entstehung dieses Körpers durch Schütteln der schwach sauren Lösung des vorhergehenden in wenig Wasser mit Benzaldehyd war ausschlaggebend für die Formulierung der Isomeren.

Aus heissem Wasser krystallisiert die Benzalverbindung in Nädelchen vom Schmelzpunkt 150°, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,0932 g gaben 13,8 ccm N bei 16° und 751 mm B. Std.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_3$	Gefunden:
N = 16,86	N = 17,05

Benzalamidohydantoin.



Wurde die durch siedendes Benzol von den vorher beschriebenen Estern befreite, durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinoessigester entstandene Reaktionsmasse in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, so konnte aus dieser Lösung durch Benzaldehyd ein Körper gefällt werden, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 244° hatte

Auf diese Weise konnten nur sehr geringe Mengen gewonnen werden. Um ein zur Analyse geeignetes Quantum zu erhalten, wurde versucht denselben durch Einwirkung von freier Cyansäure auf Hydrazinoessigsäure zu gewinnen. — Zu diesem Zwecke wurde Hydrazinoessigsäure mit einem Ueberschuss von Harnstoff auf 150° erhitzt, wobei der letztere die zur Reaktion erforderliche Cyansäure liefern sollte. Nach längerem Erhitzen konnte in der wässrigen Lösung der Schmelze durch Versetzen mit Benzaldehyd garnichts, wenn nur kurze Zeit erhitzt worden war, eine nur geringe Menge des gesuchten Körpers nachgewiesen werden.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man den Eindampfungsrückstand von salzsaurem Hydrazinoessigsäureester mit einem Ueberschuss von Kaliumcyanat zur Verseifung des dabei vorwiegend gebildeten Ester ca. $^1/_2$ Stunde mit verdünnter Schwefelsäure kocht, auf dem Wasserbade eindampft und die Lösung des Rückstandes mit Benzaldehyd schüttelt. Der dabei

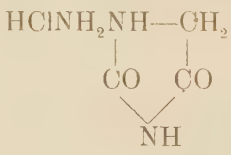
sofort entstehende Niederschlag ist so voluminös, dass die nicht allzu verdünnte Lösung nach Zusatz von 3 – 4 Tropfen Benzaldehyd zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und das Filtrat so lange mit Benzaldehyd behandelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Ausbeute aus 2 g Hydrazinoessigesterchlorhydrat betrug ca. 2 g der Benzalverbindung. Aus heissem Wasser krystallisiert der Körper beim Erkalten wieder vollständig in Nadeln aus, doch scheint hierbei eine geringe Zersetzung stattzufinden.

Zur Analyse wurde das Benzalamidohydantoin aus heissem absolutem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert.

0,1265 g gaben 22,3 ccm N bei 16° und 763 mm B. Std.

Berechnet für: $C_{10}H_9N_3O_2$	Gefunden:
N : 20,69.	N : 20,71

Amidohydantoinhydrochlorat



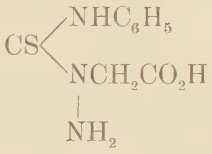
Die Benzalverbindung ist durch Wasserdampf sehr schwer zersetzlich. Wurde 1 Mol. derselben mit 1 Mol. Salzsäure versetzt und Wasserdampf durchgeleitet, so verschwand der Geruch nach Benzaldehyd erst nach einer Stunde. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung auf ein sehr geringes Volumen und Zusatz von konzentrierter Salzsäure schieden sich beim Reiben glänzende harte Kryställchen ab, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind und durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden. Der Körper

schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Er reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

0,0870 g gaben 20,55 ccm N bei 16,5° und 760 mm B. St.
0,1617 - „ 0,1400 g CO_2 und 0,0600 H_2O.

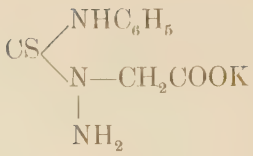
Berechnet für: $C_3H_6N_3O_2Cl$	Gefunden:
C : 23,77	C : 23,62
H : 3,96	H : 4,12
N : 27,78	N : 27,47.

Einwirkung von Senfölen auf Hydrazinoessigsäure
Phenylthioamidohydantoinsäure.



Bei der Darstellung dieses Körpers arbeitet man am besten nach der Vorschrift von Marckwald[1] für die Darstellung der Thiohydantoine aus Glycocoll. — Zu der wässrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinoessigsäure und 1 Mol. Kalihydrat oder von 1 Mol. salzsaurem Hydrazinoessigsäureester und 2 Mol. Kalihydrat (in letzterem Fall nach kurzem Erhitzen um den Ester zu verseifen) giebt man eine Lösung von 1 Mol. Phenylsenföl in wenig absolutem Alkohol. Es tritt beim Mischen deutliche Erwärmung ein; man unterstützt die Reaktion durch zehn Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad und giebt schliesslich absoluten Alkohol zu. Wenn die angewandten Lösungen genügend konzentriert waren, so krystallisiert, namentlich bei starker Kühlung ein Kalisalz von der Formel

1. Ber. XXIV. 3248.



Dasselbe bildet glänzende Schuppen und besitzt nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt 190°.

In Wasser ist es äusserst leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Salzsäure die freie Phenylthioamidohydantoinsäure gefällt. Da dieselbe in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, arbeitet man vorteilhaft in konzentrierter Lösung. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure erhält man ein völlig geruchloses Präparat. — Die reine Säure erstarrt beim Fällen aus alkalischer Lösung fast augenblicklich zu nadelförmigen Krystallen, die, wenn die Lösung verdünnt war, beträchtliche Länge besitzen, während sie in unreinem Zustand etwas länger ölförmig bleibt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 135°.

0,0574 g gaben 9,15 ccm N bei 15° und 758,5 mm B. Std.

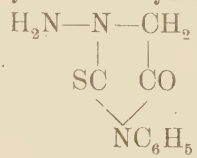
0,1527 g gaben 0,2714 g CO_2 und 0,0750 g H_2O
0,1891 g gaben 0,1935 g Ba SO_4

Berechnet für: $C_9H_{11}N_3O_2S$	Gefunden
C : 48,00	C : 48,48
H : 4,88	H : 5,45
N : 18,66	N : 18,63
S : 14,22	S : 14,07

Die der Verbindung erteilte Formel wird durch die Existenz einer Benzalverbindung wahrscheinlich gemacht. Dieselbe entsteht aus der wässrigen Lösung der Säure durch Zusatz von Benzaldehyd als in Wasser

völlig, in siedendem Alkohol nahezu unlöslicher Niederschlag. Aus Aceton, in dem die Verbindung leicht löslich ist, durch verdünnten Alkohol gefällt, schmilzt sie bei 245—250°.

Phenylthioamidohydantoin.



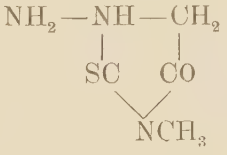
Die Phenylthioamidohydantoinsäure geht beim Kochen mit viel Wasser allmählich in Lösung, wobei sich die letztere immer stärker rot färbt. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von einem Schmelzpunkt aus, der höher als 135° liegt, aber von der Dauer des Erhitzens abhängig ist, was auf einem teilweisen Uebergang in das Anhydrid, wobei Ringschliessung eintritt, beruht. Da aber beim Kochen der wässrigen Lösung die gleichzeitige Zersetzung leicht zu weit geht, so ist es vorteilhafter, die Ringschliessung durch fünfstündiges Erhitzen auf 103° zu bewirken. Auch hierbei bleibt der Körper nicht völlig farblos, doch besitzt er den konstanten Schmelzpunkt 165°.

0,1643 gaben 28,0 ccm N bei 15° und 762 mm B. Std.

0,1242 g gaben 0,2384 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_9N_3SO$	Gefunden
C : 52,17	C : 52,35
H : 4,35	H : 4,49
N : 20,29	N : 20,18

Methylthioamidohydantoin.



Das dem Kalisalz der Phenylthioamidohydantoinsäure entsprechende Salz der obigen Methylverbindung konnte erhalten werden, wenn man eine Lösung von 1 Mol. Hydrazinoessigsäure und 1 Mol. Kalihydrat mit 1 Mol. Methylsenföl in alkoholischer Lösung zur Trockne verdampfte. Wurde der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen, so krystallisierte daraus ein schon bei 85° schmelzendes äusserst zerfliessliches Kalisalz.

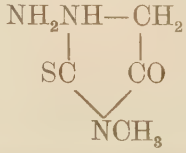
Aus der essigsauren Lösung dieses Eindampfungsrückstandes fällt Cuprisulfat ein fast unlösliches, dunkelviolettes Kupfersalz, das sich nicht umkrystallisieren liess und sich bei 155° lebhaft zersetzt.

0,0982 g gaben 18,8 ccm N bei 16° und 730 mm B. Std.

Berechnet für: $C_8H_{16}N_6O_4S_2Cu$	Gefunden:
N = 21,70 %	N = 21,37 %

Um die freie Säure zu gewinnen, wurde das Kalisalz mit Salzsäure zersetzt und eingedampft. Es trat dabei starke Zersetzung unter intensiver Rotfärbung ein, die durch Alkali vorübergehend in dunkelblau überging.

Die Zersetzung wurde fast vollständig vermieden, wenn das Kalisalz mit der berechneten Menge Salzsäure im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert wurde. Beim Abkühlen desselben krystallisierte die Verbindung



in prachtvollen gefiederten Blättern, die aus heissem Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 120° besassen.

0,1210 g gaben 30,4 ccm bei 15° und 749 mm B. Std.

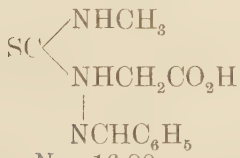
0,1595 g gaben 0,1960 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

Berechnet für: $C_4H_7N_3OS$	Gefunden
C : 33,10	C : 33,48
H : 4,83	H : 5,35
N : 28,96	N : 28,99

Die oben angeführte Formel wird durch die Existenz einer Benzalverbindung bestätigt. Dieselbe scheidet sich aus der siedenden alkoholischen Lösung des Methylthioamidohydantoin auf Zusatz von Benzaldehyd schon in der Hitze in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 243° ab, deren Zersetzung aber schon bei 225° beginnt.

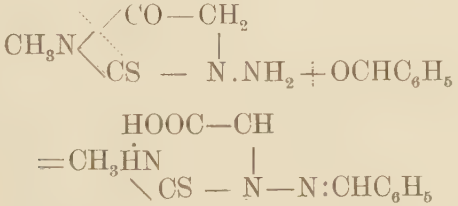
0,0772 g gaben 11,2 ccm N bei 17° und 761 mm B. Std.

Berechnet für: Gefunden



N : 16,80 N : 16,82

Da die Formel der Benzalverbindung sich von der Methylthioamidohydantoinsäure ableitet, so muss man annehmen, dass das bei der Hydrazonbildung frei werdende Wasser zur Sprengung des Ringes benutzt wurde, wie dies durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinoessigsäure.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazinoessigsäureester wäre nach Analogie der in andern Reihen häufig beobachteten Bildung von Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure aus primären Hydrazinen und salpetriger Säure wohl folgende Reaktion zu erwarten gewesen:

$$HNO_2 + NH_2 \cdot NHCH_2COOC_2H_5 = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NCH_2COOC_2H_5 + 2H_2O$$

Bei der Behandlung des salzsauren Hydrazinoessigsäureesters mit salpetriger Säure wurde in ganz ähnlicher Weise verfahren, wie dies Curtius[1] für die Darstellung des Diazoessigesters aus salzsaurem Glycocollester angiebt.

Eine Lösung von 2 g salzsaurem Hydrazinoessigsäureester wurde durch Eintragen von Eis gekühlt, mit Aether überschichtet und mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Beim Ansäuern mit $^1/_2$ Mol. Schwefelsäure in verdünnter wässriger Lösung fand nur schwache Gasentwicklung statt, gleichzeitig färbte sich die ätherische Schicht gelb. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Abblasen des Aethers blieb ein gelbes Oel von charakteristischem Geruch zurück, welches im wesentlichen jedenfalls aus Diazoessigester bestand. Die salpetrige Säure wirkt also wohl hauptsächlich oxydierend auf Hydrazinoessigester, wobei sie jedoch nicht völlig zu gasförmigen Produkten reduziert wird. — Um das Reaktionsprodukt als Diazoessigester zu charakterisieren, wurde es zunächst nach der Vorschrift

1. J. f. pr. Ch. 38. 433.

von Curtius[2] in Dijodacetamid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die ätherische Lösung mit gepulvertem Jod versetzt, das sich erst unter starker Gasentwicklung und teilweiser Entfärbung, später mit brauner Farbe löste. Nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser wurde der Aether abgeblasen, es blieb ein sehr schweres Oel zurück, das durch Ueberschichten mit konzentrierter Ammoniaklösung nach ca. 24 Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe bildete nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 203°, die während des Erhitzens das charakteristische Verhalten des Dijodacetamids zeigten.

Auch durch Ueberführung in diazoessigsaures Natrium konnte das Reaktionsprodukt von salpetriger Säure mit Hydrazinoessigester als Diazoessigester charakterisiert werden. Nach dem Verseifen mit Natronlauge und Eindampfen im Vacuum blieb ein gelbes Salz. Eine Stickstoffbestimmung ergab zwar Werte, die hinter dem für diazoessigsaures Natrium berechneten zurückblieben, doch zeigte es im übrigen die Eigenschaften dieses Salzes, indem es sich mit Säuren unter lebhafter Gasentwicklung zersetzte und beim Erwärmen stark verpuffte.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im I. chem. Institut der Universität Berlin im Wintersemester 1896/97 begonnen und am Anfang des Sommersemesters 1897 zu Ende geführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Emil Fischer für das freundliche Interesse, das er den vorliegenden Untersuchungen entgegenbrachte, wie für seine wertvolle Unterstützung bestens zu danken.

Gleichzeitig ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Traube für die reiche Anregung wie die unausgesetzte Aufmerksamkeit, durch die er mich bei dieser Arbeit unterstützte, meines herzlichsten Dankes zu versichern.

Thesen.

I.

Die englischen Empiriker des 17. und 18. Jahrhunderts verkannten den Wert der experimentierenden Wissenschaften.

II.

Die thermischen Vorgänge bei der Umsetzung von Salzen in wässriger Lösung stehen in völliger Uebereinstimmung mit der Arrheniusschen Theorie der isohydrischen Lösungen.

III.

Die Existenz tautomerer Paraverbindungen spricht für die Annahme von Parabindungen im Benzolring.

Vita.

Natus sum Ervinus Fridericus Hoffa a. d. III. Non. Jun. anno h. s. LXXV. Francofurti ad Moenum, patre Naphtali, matre Rosalia e gente Benjamin, utroque adhuc vivo; fidei addictus sum iudaicae.

In patria urbe scholam realem, quae „Adlerflychtschule“ vocatur, frequentavi usque ad secundam classem, deinde scholam realem superiorem. Unde testimonium maturitatis vere anni LXXXXIV adeptus ad almam matrem Monacensem accessi, ut studiis chemicis me darem. Ibi per semestre aestivum eiusdem anni chemiam me docuerunt viri doctissimi de Baeyer et de Pechmann, physicen de Lommel.

Monaco demigravi Berolinum tam ad studia, quae inchoaveram, continuanda quam alias disciplinas, sc. mineralogiam et philosophiam, cognoscendas. Hic per sexies senos menses scholis interfui virorum illustrissimorum:

Blasius, E. du Bois-Reymond (†), Fischer, Frey, Gabriel, Hettner, Hirschwald, Hörmann, van't Hoff, C. Klein, Lampe, Rubner, Schotten, Stumpf, Tiemann, W. Traube, de Treitschke (†), Warburg, Witt.

Ad exercitationes, quae in laboratoriis chemicis, physicis, mineralogicis instituuntur, aditum mihi benevole concesserunt:

Blasius, Fischer, C. Klein, Warburg.

Omnibus eis quos enumeravi viris optime de me meritis gratias ago candidissimas.